

## Síntese e caracterização de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça

Letícia Pereira dos Santos Ferreira Barbosa de Sousa, Lenilson Afonso dos Santos, Luciana De Simone Cividanes.

Instituto Tecnológico de Aeronáutica / Departamento de Química, Praça. Marechal Eduardo Gomes, 50, DCTA - 12228-900 - São José dos Campos-SP, Brasil, leticiaferreira@ita.br, lenilson.afonso@gmail.com, lucianac@ita.br

### Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (UF) contendo óleo de linhaça, desenvolvidas para aplicação em materiais autorregenerativos (*self-healing*) na indústria aeronáutica. As microcápsulas foram produzidas pelo método de polimerização *in situ*, utilizando uma razão molar ótima entre formaldeído e ureia (F/U) de 2,53 e uma relação massa núcleo/casca de 1,25:1. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmou a formação bem-sucedida e a morfologia esférica das microcápsulas. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para verificar a composição química e os grupos funcionais presentes na casca polimérica. Adicionalmente, o teor de óleo de linhaça encapsulado e a eficiência do processo foram calculados, apresentando valores consistentes e comparáveis aos reportados na literatura, validando a eficácia do método de encapsulamento para a aplicação proposta.

**Palavras-chave:** Microcápsulas. Óleo de linhaça. Poli(ureia-formaldeído). *Self-healing*.

**Área do Conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra – Química.

### Introdução

Inspirada em processos biológicos, como a coagulação sanguínea e a regeneração óssea, a aplicação de revestimentos de autorrecuperação surge como um método inovador para melhorar a durabilidade dos materiais (Ghosh, 2009). Com base neste princípio, pesquisadores têm demonstrado a eficácia da inserção de agentes autocuráveis ou microcápsulas em polímeros, uma solução que não só prolonga a vida útil dos materiais ao reparar danos como arranhões e esforços mecânicos, mas também reduz significativamente os custos e o tempo de manutenção (Mirabedini et al., 2019).

A idéia de microcápsulas como materiais de auto cura foi introduzida no ano de 2001 por White, partindo deste para vários outros estudos a respeito. Microcápsulas são geralmente materiais poliméricos em seu exterior, contendo um núcleo em seu interior, que será o agente de cura. Essas microcápsulas são inseridas em uma matriz polimérica e, quando esta sofre um dano, provindo de um arranhão, por exemplo, as microcápsulas se rompem e liberam o seu agente de cura para reparar o dano. Dentre os agentes de cura já estudados estão o dicitlopentadieno (White et al., 2001), óleo de tung (Li et al., 2008), 5-etileno 2-norborneno (Rossi et al., 2023), éter de Diglicídico de Bisfenol A – DGEBA (Brown et al., 2005) e o óleo de linhaça (Suryanarayana; Rao; Kumar, 2008).

O trabalho de Suryanarayana et al., 2008, foi o primeiro a investigar a ação do óleo de linhaça como agente de cura, tendo sucesso em seus resultados, demonstrando que o óleo de linhaça é uma opção de agente de cura sustentável e baixo custo, em vez do DCPD que foi o monômero pioneiro nessa área de pesquisa. Quando uma fissura no revestimento rompe as microcápsulas, o óleo de linhaça é liberado e pode se polimerizar em contato com o oxigênio do ar, formando um filme polimérico sólido, preenchendo a lacuna e selando o dano.

O presente trabalho objetivou a otimização da síntese de microcápsulas de ureia-formaldeído contendo óleo de linhaça, visando maximizar a eficiência de encapsulamento para potencial aplicação na indústria aeronáutica. As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à sua morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e composição química por Espectroscopia no

Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Adicionalmente, o teor de óleo e a eficiência do processo de encapsulamento foram calculados.

## Metodologia

As microcápsulas de poli uréia-formaldeído, contendo ou não o óleo de linhaça, foram sintetizadas de acordo com os trabalhos de Suryanarayana et al., (2008) al, Cui et al., (2023) e Katouezadeh et al., (2019), representada na Figura 1. Foi preparada uma emulsão combinando 260 mL de água deionizada e 10 mL de uma solução aquosa a 5 % de PVA em um béquer de 500 mL, à temperatura ambiente. Enquanto a mistura era agitada, foi adicionado 5 g de ureia, 0,5 g de cloreto de amônio e 0,5 g de resorcinol. Após 10 min de agitação magnética, o pH foi ajustado para 3 com adição de solução 5 % de ácido clorídrico. Para evitar formação de espumas, foi adicionado 2 gotas de octanol e agitado por mais 10 min. Para as microcápsulas com a presença do óleo de linhaça, foi adicionado, lentamente, 13,70 mL do óleo com posterior agitação por mais 10 min. Gradualmente, foi adicionado 12,67 g de formaldeído. O aquecimento foi iniciado e mantido a 55 °C por 4 h com agitação mecânica de 540 rpm. As microcápsulas foram coletadas via filtração a vácuo, e lavadas com água, etanol e acetona para remover o óleo residual. A mesma rota de síntese foi utilizada para as microcápsulas sem o óleo de linhaça, porém a lavagem foi realizada apenas com água e a acetona para acelerar o processo de secagem.

As microcápsulas foram secas à temperatura ambiente por 48 h, para posterior análise morfológica através da Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), análise dos grupos químicos pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cálculo da eficiência de encapsulamento e teor de óleo encapsulado.

Figura 1 – Rota de síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça.



Fonte: a autora (2025).

A morfologia das microcápsulas foi analisada por microscópio óptico de varredura (Tescam, Vega MXU) sob pressão ambiente e 18 °C a 15 kV. As amostras foram montadas em suportes com fita adesiva dupla face e em seguida uma fina camada de ouro foi depositada na superfície das amostras em uma unidade de metalização à vácuo.

Os grupos funcionais contidos nas microcápsulas sem óleo de linhaça, com óleo de linhaça e apenas o óleo de linhaça, foram analisados via espectrômetro de infravermelho (FTIR, Agilent, Cary 630), com 20 varreduras para cada amostra, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e por transmitância.

O cálculo de eficiência de encapsulamento foi realizado conforme Equação (1), sendo que  $M_i$  é a massa inicial de reagentes e  $M_f$  é a massa final de todas as microcápsulas obtidas.

O teor de óleo foi calculado com base no protocolo de Fotovvat et al., (2022). Foram adicionados 30 mL de acetona por grama de microcápsulas e colocadas em sonicação (ultrassom de banho) de 50 W por um minuto. Em seguida, usando um papel filtro ( $M_{pi}$ ) e um funil de Büchner, o conteúdo do núcleo dissolvido foi separado dos invólucros das microcápsulas rompidas e enxaguado com acetona várias vezes. Então a massa final do papel de filtro seco junto com os invólucros das microcápsulas ( $M_{pf}$ ) foi determinada e o teor de óleo foi calculado conforme Equação (2).

$$\text{Eficiência de encapsulamento} = \frac{M_i}{M_f} \text{ Equação (1)}$$

$$\text{Teor de óleo} = \frac{(M_{mc} + M_{pi}) - M_{pf}}{M_{mc}} \quad \text{Equação (2)}$$

## Resultados

O produto da síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) pelo método de polimerização *in situ* é representado na Figura 2.

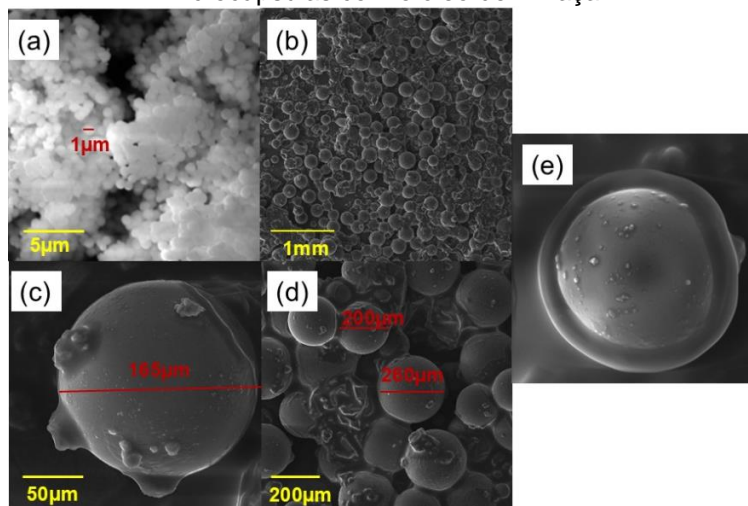
Figura 2 – (a) Microcápsulas de ureia-formaldeído sem óleo de linhaça; (b) Microcápsulas de ureia-formaldeído com óleo de linhaça.



Fonte: a autora (2025).

A morfologia das microcápsulas sem o óleo de linhaça pode ser vista na Figura 3 (a) e com o óleo de linhaça na Figura 3 (b), 2 (c) e 2 (d) e (e).

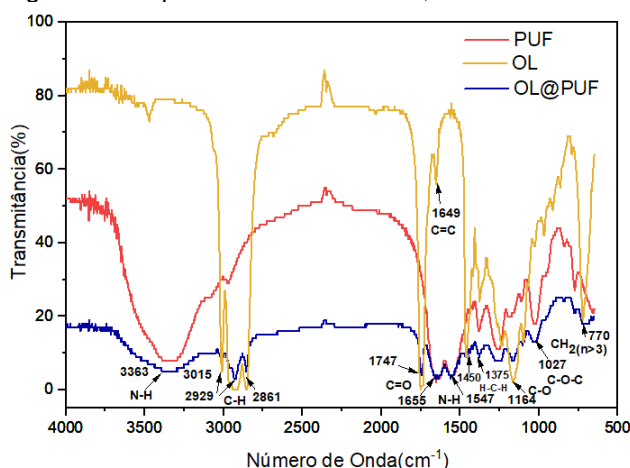
Figura 3 – (a) Morfologia das microcápsulas sem o óleo de linhaça; (b), (c) e (d) Morfologia das microcápsulas com o óleo de linhaça.



Fonte: a autora (2025).

Para verificar se o óleo de linhaça foi encapsulado nas microcápsulas de poli(ureia formaldeído), foi realizado o FTIR, verificando os grupos químicos da poli(ureia formaldeído) (PUF), do óleo de linhaça (OL) e do óleo de linhaça encapsulado na poli(ureia formaldeído) (OL@PUF), conforme representado na Figura 4.

Figura 4 – Espectros FT-IR da PUF, OL e OL@PUF.



Fonte: a autora (2025).

Os valores da eficiência de encapsulamento e o teor de óleo estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Eficiência de encapsulamento e teor de óleo.

Eficiência de encapsulamento	Teor de óleo
67,77%	36,33

Fonte: elaborado pela própria autora

## Discussão

A síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) pelo método de polimerização *in situ* resultou na obtenção de um pó branco para microcápsulas sem o óleo (Figura 2 (a)) e microcápsulas levemente amareladas com o óleo (Figura 1 (b)), ambas em forma de pó fino de fluxo livre e alguns pós compactos, após a filtração e secagem. A diferença macroscópica observada deve-se ao fato de que as microcápsulas ocas são mais opacas e brancas, devido ao fato de estarem preenchidas somente com o ar, contudo, a luz incide sobre as microcápsulas e é totalmente refletida. Já as microcápsulas preenchidas com óleo possuem uma aparência levemente amarelada porque a luz incidida sobre as microcápsulas se espalha menos, levando a uma aparência mais translúcida em vez de opaca.

Pode-se observar, na Figura 3 (a), um aglomerado de microcápsulas com a parede lisa, formato esférico regular e diâmetro em torno de 1  $\mu\text{m}$ . Nas Figura 3 (b), (c) e (d) podem ser vistas microcápsulas com diâmetros de 100  $\mu\text{m}$  a 260  $\mu\text{m}$ , o que está dentro da faixa apresentada pela literatura. Foi relatado por alguns autores que síntese com velocidade de agitação entre 300 e 1000 rpm produziram microcápsulas com diâmetros entre 57 e 328  $\mu\text{m}$  (Wu et al., 2014), apresentando um formato esférico e regular, com alguns pontos de rugosidade e apresentando pouco óleo de linhaça não encapsulado entre as microcápsulas, confirmando a eficiência da lavagem com acetona. Na Figura 3 (e), a confirmação do encapsulamento pode ser feita pela observação de um anel de difração. Este efeito óptico é gerado quando a luz atravessa a interface entre a casca sólida e o núcleo líquido da microcápsula. A variação no índice de refração entre esses dois meios distintos provoca o desvio da luz, resultando na formação do característico anel (Kothari; Iroh, 2023).

Na Figura 4, o espectro FTIR de PUF puro mostra bandas características de uma vibração de estiramento de N-H a 1547  $\text{cm}^{-1}$  e uma vibração de alongamento de C=O a 1655  $\text{cm}^{-1}$ . Há também uma banda de vibração de estiramento N-H secundária em 3363  $\text{cm}^{-1}$ . A flexão da banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  e 1375  $\text{cm}^{-1}$  é referente a ligações H-C-H e a banda em 770  $\text{cm}^{-1}$  indica 4 ou mais grupos metílenos ( $\text{CH}_2$ ), confirmando a formação de várias pontes de metileno para formar as microcápsulas. Em 1241 e 1019  $\text{cm}^{-1}$  são as bandas referentes ao estiramento de C-O-C, confirmando também a formação de pontes de éter de dimetileno na estrutura das microcápsulas. O espectro FTIR do óleo

de linhaça puro possui bandas características em  $1747\text{ cm}^{-1}$  e  $1164\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de estiramento do éster C=O e C-O, respectivamente. A banda em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e as bandas  $2861$ ,  $2929$  e  $3015\text{ cm}^{-1}$  são referentes à vibração de alongamento e flexão  $\text{sp}^3$  C-H. O pequeno ombro da vibração de alongamento C=C é mostrado em  $1649\text{ cm}^{-1}$  (George Socrates, 2024). Em relação às microcápsulas sintetizadas neste trabalho, os espectros de FTIR exibem bandas características correspondentes tanto ao PUF puro quanto ao óleo de linhaça puro, com exceção do ombro associado à vibração de alongamento de C=C, que é ofuscada pelo pico da vibração de alongamento de N-H. Consequentemente, os resultados do FTIR juntamente com o MEV indicam que provavelmente o óleo de linhaça foi incorporado no interior das microcápsulas. Mais estudos serão realizados, assim como novas sínteses.

O valor de eficiência de encapsulação de 67,77% e o teor de óleo de 36,33%, apresentados na Tabela 4, estão em consonância com a literatura (Li et al., 2018; Cui et al., 2023).

A eficiência de encapsulação obtida, de 67,77%, indica que parte do material de parede não foi efetivamente depositado ao redor do núcleo. De acordo com Li et al., (2018), essa perda pode ser atribuída à polimerização de parte do pré-polímero de ureia-formaldeído (UF) sobre a superfície de partículas já existentes, em vez de formar novas microcápsulas. Já o teor de óleo pode ser considerado vantajoso, pois, conforme apontado por Cui et al. (2023), taxas de carregamento mais elevadas frequentemente comprometem a estabilidade estrutural das microcápsulas, resultando em partículas mais frágeis.

## Conclusão

Neste estudo, foi possível sintetizar com sucesso microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) contendo óleo de linhaça como agente de núcleo, um passo fundamental para o desenvolvimento de materiais autorregeneráveis. As análises por MEV e FTIR foram utilizadas para confirmar o sucesso do encapsulamento, identificando o maior tamanho das microcápsulas após o preenchimento (MEV) e a presença de bandas características tanto do óleo de linhaça quanto da casca de PUF (FTIR), indicando que o óleo de linhaça foi provavelmente protegido dentro do invólucro polimérico. A análise por MEV confirmou a obtenção de microcápsulas com o formato esférico e regular desejado. A observação de pontos de rugosidade na superfície é um resultado positivo, pois uma superfície externa rugosa pode melhorar a adesão mecânica entre a microcápsula e a matriz polimérica em um compósito.

O processo de síntese com razão núcleo/casca de 1,25: 1 resultou em microcápsulas com um teor de óleo de 36,33% e uma eficiência de encapsulação de 67,77%. Este resultado é particularmente relevante para sistemas de autorrecuperação, nos quais o teor de agente de cura deve ser maximizado sem comprometer a integridade estrutural da microcápsula. O valor obtido representa, portanto, um balanço favorável que assegura a estabilidade mecânica necessária para a manipulação e incorporação da partícula na matriz, futuramente. Embora a eficiência do processo de microencapsulação possa ser otimizada em estudos futuros, conclui-se que o protocolo desenvolvido constitui uma base sólida e um ponto de partida viável para o desenvolvimento de sistemas de entrega de óleo de linhaça com potencial aplicação na indústria aeronáutica.

## Referências

BROWN, E. N. *et al.* **In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene\***. [S.l.: S.n.].

CUI, Gan *et al.* Anticorrosion healing properties of epoxy coating with poly(urea-formaldehyde) microcapsules encapsulated linseed oil and benzotriazole. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 20, n. 6, p. 1977–1996, 1 nov. 2023.

FOTOVVAT, B. *et al.* Anti-corrosion performance and mechanical properties of epoxy coatings containing microcapsules filled with linseed oil and modified ceria nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, 5 set. 2022.

GEORGE SOCRATES. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.** John Wiley & Sons ed. [S.l.: S.n.].

GHOSH, Swapan Kumar. **Self-healing materials : fundamentals, design strategies, and applications.** [S.l.]: Wiley-VCH, 2009.

KATOUEIZADEH, Elham; ZEBARJAD, Seyed Mojtaba; JANGHORBAN, Kamal. Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 541–552, 1 jan. 2019.

KOTHARI, Jehan; IROH, Jude O. Self-Healing Poly(urea formaldehyde) Microcapsules: Synthesis and Characterization. **Polymers**, v. 15, n. 7, 1 abr. 2023.

LI, Haiyan *et al.* Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5 PART 1, p. 1894–1900, 30 dez. 2008.

LI, Haiyan *et al.* Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 115, p. 164–171, 1 fev. 2018.

MIRABEDINI, S. M. *et al.* Amino-silane surface modification of urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil for improved epoxy matrix compatibility. Part I: Optimizing silane treatment conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, 1 nov. 2019.

ROSSI, Sabrina Sara *et al.* Synthesis and characterization of Poly(urea-formaldehyde) microcapsules with 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agent and potential use in polymeric composites. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 95, 2023.

SURYANARAYANA, C.; RAO, K. Chowdoji; KUMAR, Dhirendra. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72–78, jul. 2008.

WHITE, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794–797, 2001.

WU, Gang *et al.* Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 30, p. 11614–11620, 14 ago. 2014.

### Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão à CAPES pela concessão da bolsa e ao Departamento de Química do ITA pelo suporte estrutural, fornecimento de materiais e disponibilização de pessoal.

## A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.